

この結果は論文

"Photo-induced magnetized state of $\text{Co}(\text{DTBSQ})(\text{DTBCat})(\text{phen})\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ studied by X-ray absorption spectroscopy" T. Yokoyama, K. Okamoto, K. Nagai, T. Ohta, S. Hayami, Z.-Z. Gu, R. Nakajima and O. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 272-276.

にて公開されている。

平成 13 年 6 月 25 日

実験報告

Co(DTBSQ)(DTBCat)(phen)・C₆H₅CH₃ 系の低温光照射における 捕捉励起状態の XAFS

横山利彦

1. 序

$\text{Co}(\text{DTBSQ})(\text{DTBCat})(\text{phen}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (DTBSQ=3,5-di-*tert*-butyl-semiquinone, DTBCat=3,5-di-*tert*-butyl-catechol, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$; phen=1,10-phenanthroline, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)は図 1 のような分子構造をとる(結晶溶媒 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ は書かれていない)が, 240 K 付近で $\text{Co}(\text{II})\text{HS}$ 高温相 \rightarrow $\text{Co}(\text{III})\text{LS}$ 低温相 (HS: high spin; LS: low spin)の tautomeric 転移を起こす[1]。この転移により電子 1 つが Co から DTBSQ⁻リガンド($S=1/2$)に流れ, DTBSQ はジアニオン DTBCat^{2-} ($S=0$)となる。KAST の佐藤さんらは,この系に極低温で可視光を照射することで光誘起転移を見出した。DTBSQ⁻, DTBCat^{2-} の C=O 伸縮振動から, この光誘起転移により, DTBSQ⁻に戻っていることが結論され, $\text{Co}(\text{III})\text{LS}$ 状態が再び $\text{Co}(\text{II})$ 状態になったことが示唆された。また, 磁化率が室温ほどには回復しないことから, $\text{Co}(\text{II})$ 状態は室温の HS 状態ではなく, $\text{Co}(\text{II})\text{LS}$ 状態ではないかと思われた。本研究では XAFS により $\text{Co}(\text{II})$ 状態がどうであるか詳細に検討することとした。

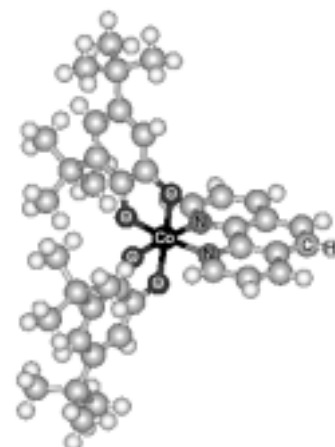


図 1 $\text{Co}(\text{DTBSQ})(\text{DTBCat})(\text{phen}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 中の Co (DTBSQ)(DTBCat)(phen)の分子構造。

2. 実験

実験はのべ 3 回行なった。このうち 2 回(2000 年 10 月と 12 月, 佐藤さん+岡本さん+神館君)は BL10B において, 備付の循環式クライオスタットを用いて透過法で測定を試みた。高温相・低温相のデータはうまく測定できたが, 表示値 30 K において光照射実験を行っても低温相から変化しなかった。これは 30 K では温度が高すぎるのと光照射により試料温度はさらに上昇しているためであると結論した。

そこで, 2001 年 6 月, BL9A に, 佐藤さんが IR 測定で用いている液体 He クライオスタットを持ち込み, 11 K で蛍光法の測定を試みた。セットアップの写真を図 2 に示す。BL9A は He 回収ラインが壁際にあり組み込みは比較的楽だった。光源は NdYAG レーザー(倍波 532 nm, ~100 mW)を用いた。試料は neat 粉末とポリスチレンに懸濁させたものの 2 種類を用意したが, ポリスチレン試料は転移しなかった(と思われる)。ポリスチレン中では結晶溶媒の $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ が流失してしまったのではないかと(実際 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ がないと転移は起こらず低温でも $\text{Co}(\text{II})\text{HS}$ 状態が保たれる[1])。後で述べるが neat 粉末試料はおおよそ

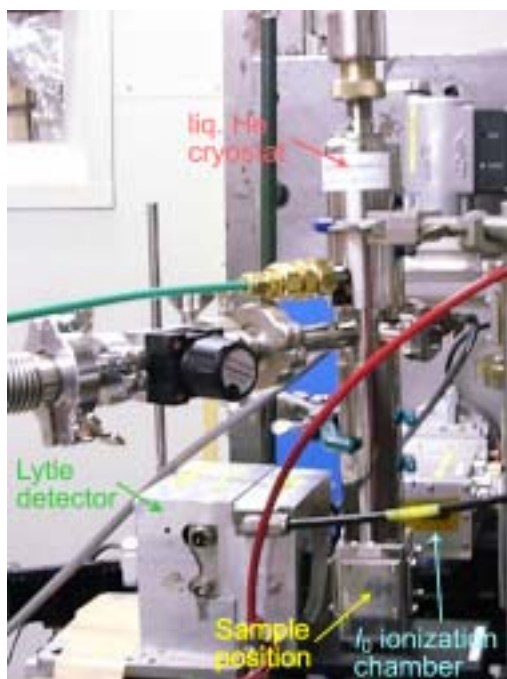


図2 Lytle 検出器を用いた液体 He クライオスタットのセットアップ。可視光は X 線と同じく前方のマイラ窓から導入される。

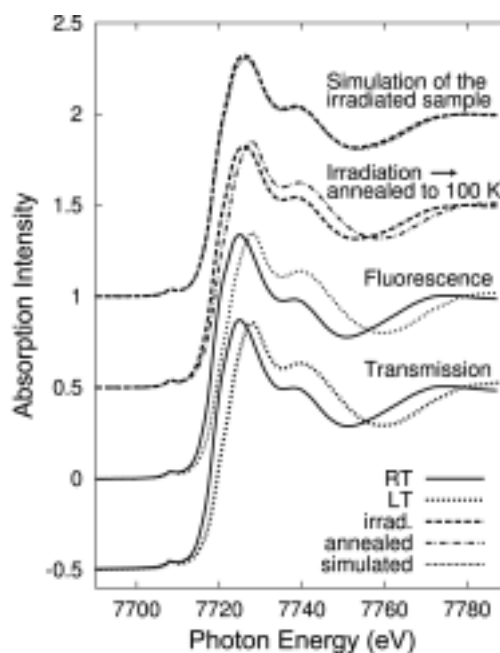


図3 Co-K 吸収端 XANES(エネルギーは相対的にキャリブレーションしてある)。実線は室温, 太い点線は低温, 破線は照射後。蛍光のデータ(上三段)は neat 粉末試料。annealed(上から二段目一点鎖線)は照射後の試料(破線)をいったん 100 K に昇温し再び冷却したもの。simulated(上段細い点線)は RT と LT のスペクトル(三段目実線と太い点線)を 0.65:0.35 の比で加えたもの。

65%の割合で光誘起転移を起こした。転移が完全ではないのは試料がやや厚く可視光が透過しきれていないためであろう。また, かなり厚みムラがあったため, EXAFS は必ずしもうまく測定できなかった(何とか解析した)。

3. XANES

図3に Co-K 吸収端 XANES を示す。光照射しない状態で, 蛍光収量のデータは透過法のものと同様に対応している(図2の中下段・赤と緑)。いずれも温度によって確かに転移が生じていることがわかる。以前の CoFe や CoW プルシアンブルー系の XANES[2,3]に比べて構造が幅広であるが, 最初のピークは室温と低温で~4 eV 程度シフトしており, CoFe や CoW プルシアンブルー系と同様に Co(II)HS→Co(III)LS の tautomeric 転移が確認できた。この結果は, この物質の圧力・温度誘起の XANES の文献[4]と一致する。

光照射後のスペクトル(破線)は, 室温(実線)のものに近く, 室温と低温(太い点線)の重ね合わせになっているように見える。実際, 室温と低温のスペクトルを 0.65:0.35 の比で加えたもの(上段細い点線)とよく一致している。neat 粉末は試料が厚く, 励起が十分ではないため, 若干転移しないものが残った結果であろうが, 主成分は転移したものと見なすことができる。また, 光照射後の試料をいったん 100 K に昇温した後冷却するとスペクトル(一点鎖線)はほぼ完全に低温相(太い点線)のものに戻っている。

光照射後の試料は磁化率と IR から Co(II)LS ではないかと思われたが, 文献[4]にある Co(II)LS [試料は Co(H₂fsa₂en)L₂, H₂fsa₂en = HOOC-C₆H₃(O⁻)=CH-NCH₂CH₂N=CH-C₆H₃(O⁻)COOH, L = pyridine, 4-tert-butyl-pyridine, H₂O or 3-methylpyridine]のスペクトルは大きく異なっている上, 実際の光照射後のスペクトルは

Co(II)HS と Co(III)LS のスペクトルの和で記述できることから、光照射により室温と同じ Co(II)HS 相になっていると考えるのが妥当であろう。

光照射によってかなりの割合で Co(II)HS となるという結論は、IR の結果と矛盾しないが、磁化率が半分程度にしか回復しないという結果とは食い違う。これは磁化率測定時に試料に十分光が導入できず、転移が不十分であったためではないか。

4. EXAFS

EXAFS の解析は通常の通り行なった。図 3 に EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ とそのフーリエ変換を示した。第 1 配位圏 (<2 Å) のみ解析を試みた。範囲は表 1 の通りである。蛍光 EXAFS の解析は非常に難しい。 $k > 8 \text{ \AA}^{-1}$ は利用できなかった。第 1 配位は O が 4 つと N が 2 つ配位しているが区別はできないので、平均値を求めるものとした。理論標準は FEFF6 により 1 分子の Co(DTBSQ)(DTBCat)(phen) をモデルとして用いた (図 1 参照)。構造は X 線回折の結果 [1] をそのまま用いた。ただし、H は省略した。解析結果を表 2 にまとめた。

まず、光照射しない高温相と低温相の透過法の解析を行った。 $S_0^2 = 1.0$ を仮定したが配位数もよく再現されている。原子間距離は、高温相で 2.081(29) Å ないしは 2.093(32) Å、低温相で 1.896(12) Å ないしは 1.899(11) Å と求められ、いずれも X 線回折の平均値 2.081 Å、1.904 Å とよく対応し、EXAFS の結果 [5] と矛盾しない。

次に注目の光照射後であるが、室温の Co(II)HS と低温の Co(III)LS の中間の距離

1.95(4) Å となっており、

一部が室温と同じ Co(III)LS 相に変化していると思われる。ただし、距離はむしろ低温相 Co(III)LS に近く、このあたりは Co(III)LS の EXAFS の方が強いことと蛍光 EXAFS の信頼性が低いことによると考えられる。

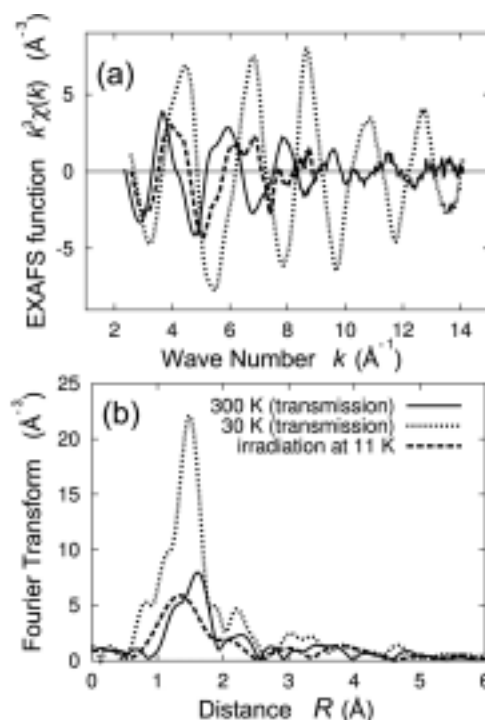


図 4 Co-K 吸収端 EXAFS。Irrad. 11 K は蛍光法、300 K, 30 K (いずれも光照射しない状態)は透過法で測定。第 1 配位圏 (フーリエ変換で <2 Å)のみ解析。

表 1 第 1 配位 Co-O,N の EXAFS 解析範囲。

Sample	$\Delta k_{FT} (\text{\AA}^{-1})$	$\Delta R (\text{\AA})$	$\Delta k_{CF} (\text{\AA}^{-1})$
Dark 300 K (00/10)	2.4-14.1	1.0-2.0	4.0-14.0
Dark 300 K (00/12)	2.4-14.1	1.0-2.0	4.0-14.0
Dark 30 K (01/06)	2.6-14.1	0.9-1.85	4.0-14.0
Dark 30 K (00/10)	2.6-14.1	0.9-1.85	4.0-14.0
Dark 30 K (00/12)	2.6-14.1	0.9-1.85	4.0-14.0
Irradiated 11 K	2.6-9.0	0.9-1.9	3.0-9.0

表 2 第 1 配位 Co-O,N の EXAFS 解析結果。()内は最後の桁に対する誤差。

Sample	N	R (Å)	ΔE_0 (eV)	$C_2 (10^{-2} \text{\AA}^2)$	R-factor
Dark 300 K (00/10)	6.0(23)	2.093(32)	6.8(51)	1.17(46)	15.02%
Dark 300 K (00/12)	6.1(22)	2.081(29)	2.0(48)	1.18(43)	13.21%
Dark 30 K (01/06)	6.0(11)	1.896(12)	0.9(32)	0.43(13)	9.95%
Dark 30 K (00/10)	6.1(11)	1.899(11)	-0.2(31)	0.37(12)	4.29%
Dark 30 K (00/12)	5.8(11)	1.906(17)	-2.5(38)	0.61(17)	5.99%
Irradiated 11 K	4.6(22)	1.95(4)	0.9(60)	1.17(77)	5.07%

5. FEFF による XANES 計算

EXAFS がやや不調だったので、FEFF8 による XANES のシミュレーションを行い、何とかしようとした。モデルは X 線構造解析で得られている Co (DTBSQ)(DTBCat)(phen)1 分子をそのまま仮定し(図 1 参照)、H 原子を含む場合と無視する場合の 2 通り計算した。原子数は H を含めて 95 個、含めずに 47 個である。自己エネルギーは、標準の Hedin-Lundqvist 複素ポテンシャルに定数虚部 0.5 eV を加えたものを用いた。また、吸収原子 Co から 4.3 Å 以内(低温相、第 3 配位圏以内、23 原子、高温相も同等)のマッフィティン・ポテンシャルは SCF 計算で最適化した。多重散乱計算はクラスター法を用い、吸収原子から 5.2 Å 以内(低温相、第 4 配位圏以内、37 原子、高温相も同等)を全多重散乱計算し、それ以遠の原子については 3 回散乱(NLEG=4)までを取り込んだ。FEFF8 は波の伝播を記述する自由電子 Green 関数に Debye-Waller 因子を乗じて用いているが、このために Debye モデルを用い Debye 温度を高温相・低温相とも 600 K とした。

図 5 に計算結果を実験データとともに示した。実験・計算ともいくつかのスペクトルが表示されているが、それぞれの相対値は変化させずに、実験データの絶対値のみを適当に合わせてある。~7750 eV 以上の EXAFS 領域では低温相・高温相とも計算(実線)と実験(破線)の一致は極めて良好である。さらに低温相は最初のダブルピーク(7720-7750 eV)でも H を含めた計算が実験と非常によく合っている。一方、H 原子を無視する(点線)と最初のピーク強度が大きく変化し、実験との一致が悪くなる。XANES では H 原子が重要であることを示している。しかし、高温相では、最初のピークの計算と実験の一致がよくなり、計算では Co(II)HS と Co(III)LS のスペクトルの差が実験ほど顕著ではない(特にエネルギー位置)。FEFF8 で今回のようにかなり複雑な分子の XANES がかなりうまく再現できることがわかり、今後有用であると思える。

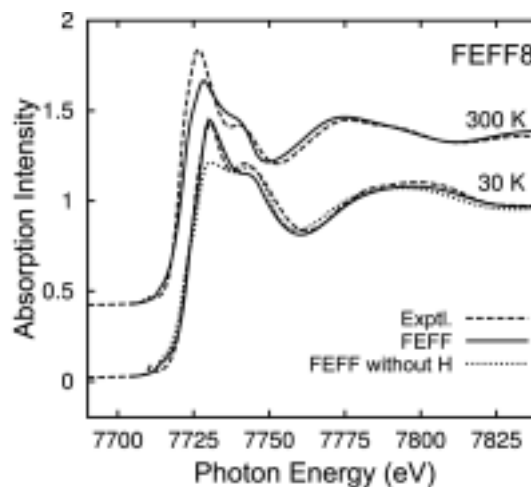


図 5 FEFF8 による Co(DTBSQ)(DTBCat)(phen)の Co-K 吸収端 XANES(実線)。実験データは破線で示した。下段の点線は H 原子を無視した計算。

参考文献

- [1] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8221.
- [2] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato and K. Hashimoto, *Phys. Rev.* **B58** (1998) 8257.
- [3] T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga and K. Hashimoto, *Phys. Rev.* **B60** (1999) 9340.
- [4] C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, M. Verdaguer, E. Dartyge, A. Fontaine and H. Tolentino, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3174.
- [5] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 2846.